

542, 311

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/101549 A1(51) 国際特許分類⁷: H01M 4/48, 4/02, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004800

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 太田 進啓 (OTA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 奥田 伸之 (OKUDA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 植木 宏行 (UEKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 井原 寛彦 (IHARA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MEMBER FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池負極部材、及びその製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide a secondary lithium battery in which short circuit caused by the formation of dendrite from the metallic lithium negative electrode is regulated and which has a high energy density, a high stability with excellent charge-discharge cycle properties and a high safety. A negative electrode member for a secondary lithium battery comprising a metallic lithium film and an inorganic solid electrolyte film which are layered on a base material, characterized in that the inorganic solid electrolyte contains lithium, phosphorus, sulfur and oxygen, and is represented by the following compositional formula: $a\text{Li} \cdot b\text{P} \cdot c\text{S} \cdot d\text{O}$ (Li: lithium, P: phosphorus, S: sulfur, O: oxygen) and the contents of the elements respectively fall within the following ranges: $0.20 \leq a \leq 0.45$, $0.10 \leq b \leq 0.20$, $0.35 \leq c \leq 0.60$, $0.03 \leq d \leq 0.13$ ($a+b+c+d=1$).

[続葉有]

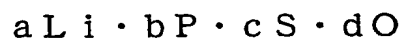
WO 2005/101549 A1



(57) 要約:

リチウム金属負極からのデンドライトの発生による短絡を抑制し、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池を提供する。

基材上に、リチウム金属膜、及び無機固体電解質膜が積層して形成されているリチウム二次電池負極部材において、無機固体電解質がリチウム、リン、イオウ、酸素を含有し、下記の組成式で表され、



(Li ; リチウム、P ; リン、S ; イオウ、O ; 酸素)

各元素の組成範囲が、

$$0.20 \leq a \leq 0.45$$

$$0.10 \leq b \leq 0.20$$

$$0.35 \leq c \leq 0.60$$

$$0.03 \leq d \leq 0.13$$

$$(a + b + c + d = 1)$$

である事の特徴とするリチウム二次電池負極部材。

明細書

リチウム二次電池負極部材、及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、高性能の固体電解質を使用した高容量、高安全性を実現するリチウム二次電池負極部材、及びその製造方法、並びにリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 リンを成分とするリチウムイオン伝導性の無機固体電解質に関しては多く知られており、例えば、特公平5-48582号公報及びJohn H.KENNEDY、外2名、「IONICALLY CONDUCTIVE SULFIDE-BASED LITHIUM GLASSES」, Journal of Non-Crystalline Solids 123(1990), p. 328-338に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の非晶質固体電解質の特性が示されている。
- 15 さらに、リチウムイオンを伝導させる非晶質無機固体電解質において、以下に示す様に、硫化物を主成分とする無機固体電解質に酸素化合物を添加する事により、リチウムイオン伝導特性が向上する事が開示されている。

これらの無機固体電解質の製法は、溶融体の急冷凝固、あるいは粉体をボールミル等で混合反応させるメカニカルミリング法によっており、形態としては、主に粉末、及び粉末を固めたディスク状、あるいは急冷凝固させた塊状、フレーク状となっている。

特開平4-202024号公報には、酸素化合物混合の硫化物系高リチウムイオン伝導性の固体電解質が開示されている。この文献の特許請求の範囲には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物に加える酸素含有リチウム化合物として Li_2O 、 LiOH が示されているが、実施例においても酸素含有リチウム化合物の添加量は規定されていない。

特許第3343936号公報の実施例3には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物に Li_3PO_4 を添加する事が開示されている。この実施例において、 Li_3PO_4 を3モル%添加（酸素含有量2.7原子%）する事により、イオン伝導度、および耐電圧性が

向上する事が示されている。

特開 2001-250580 号公報の特許請求の範囲では、 $a\text{Li}_3\text{PO}_4 - b\text{Li}_2\text{S} - c\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質が開示され、 $a < 0.3$ 、かつ $b > 0.3$ 、かつ $c > 0.2$ の組成範囲を規定している。

- 5 米田、外 2 名、「 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系非晶質材料におけるリチウムイオン伝導特性と混合アニオン効果」、第 28 回固体イオニクス討論会講演要旨集（2002 年 11 月）、p. 24-25 においては、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 組成が示され、酸素含有量 1.9 原子% の時、イオン伝導度が最も高くなるとしている。

- 一方、リンを主成分とする結晶固体電解質に関しては酸素含有についての報告はなく、例えば特開 2001-250580 号公報および濱、外 4 名、「新規な $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスの合成と高リチウムイオン伝導性」、第 26 回固体イオニクス討論会講演要旨集（2000 年 11 月）、p. 174-175 には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 組成非晶質粉末を加熱して結晶化させる事について示されており、また、村山、外 4 名、「新規 LiPS 系チオリシコンの合成と物性、構造」、第 28 回固体イオニクス討論会講演要旨集、p. 178-179 には、 $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x < 0.3$) 組成の粉末ペレット状結晶質固体電解質が示されている。
- 10
- 15

- 他方、リチウム二次電池の高容量化を実現する手法として、リチウム金属を負極に用いる事が試みられているが、充放電時に電池内に含まれる有機電解液との反応により、リチウム金属のデンドライト成長が負極上に起こり、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性を有している。また、このデンドライト成長は、充放電容量低下の一因と考えられている。
- 20

- デンドライト成長を抑制する手法の一つとして、リチウム金属表面上にポリマー膜を形成することや、フッ化物膜、炭酸化合物膜、酸化物膜（米国特許第 5,314,765 号明細書のクレーム 1）、及び硫化物膜（米国特許第 6,025,094 号明細書のクレーム 4、特開 2000-340257 号公報の請求項 7、特開 2002-329524 号公報の請求項 1~3、9）等の無機膜を形成することが開示されている。
- 25

特に、特開 2000-340257 号公報、特開 2002-329524 号公報においては、硫化物系固体電解質に酸素が含有されている事が開示されている。

発明の開示

リチウム二次電池に使用する固体電解質に要求される特性として、リチウムイオン伝導度が高い事、電子伝導性が低い事、及び耐電圧特性が良い事がある。さらに、固体電解質をリチウム金属上に形成する事に関係して、リチウム金属に対して安定である事、固体電解質保護膜とリチウム金属との界面の密着性、及び有機電解液に対する安定性が要求されている。特に、リチウム金属表面の保護膜として固体電解質を使用する場合、その固体電解質がリチウム金属と反応しない事が必要で、リチウム金属により還元分解されない事が重要となっている。

リチウムイオン伝導性に関しては、少なくとも 10^{-4} S/cm 台以上の高イオン伝導性が必要と考えられる。有機電解液は、通常 10^{-3} S/cm 台のイオン伝導度を有しているが、リチウムイオンの輸率は 0.2～0.3 程度とされており、実際のリチウムイオン伝導度は 10^{-4} S/cm 台になる。そのため、リチウム金属上の保護膜としては 10^{-4} S/cm 台以上のイオン伝導度があれば、イオンの流れを妨げる事はないと考えられる。

また、電子伝導性に関しては、イオン伝導性に対して 4 桁以上低い事が必要と考えられ、 10^{-8} S/cm 以下の低電子伝導体である事が望ましい。電子伝導性が高くなると、固体電解質膜表面にリチウム金属が析出する様になる。

耐電圧性に関しては、4 V 印加で分解されない事が必要となっている。

特に、リチウム金属等の負極活物質の還元性に対して安定で、還元分解が起きにくく、電子伝導性が生じない事あるいは増大しない事が必要となっている。

本発明は、上記固体電解質に要求される特性を満足し、リチウム金属負極からのデンドライトの発生による短絡を抑制し、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

上記課題について鋭意検討した結果、固体電解質の組成において、リチウム、リン、イオウ、及び酸素の元素より構成され、かつ酸素含有量が制御される事により、上記課題が解決されることを見出した。

即ち、本発明は以下のとおりである。

(1) 基材上に、リチウム金属膜、及び無機固体電解質膜が積層して形成されているリチウム二次電池負極部材において、無機固体電解質膜がリチウム、リン、イオ

ウ、酸素を含有し、下記の組成式で表され、



(Li ; リチウム、P ; リン、S ; イオウ、O ; 酸素)

各元素の組成範囲が、

$$0.20 \leq a \leq 0.45$$

$$0.10 \leq b \leq 0.20$$

$$0.35 \leq c \leq 0.60$$

$$0.03 \leq d \leq 0.13$$

$$(a + b + c + d = 1)$$

10 である事の特徴とするリチウム二次電池負極部材。

(2) 前記リチウム金属膜が酸素を含有し、該酸素の含有量が1原子%以上、10原子%以下である事の特徴とする前記(1)に記載のリチウム二次電池負極部材。

(3) 前記リチウム金属膜と前記無機固体電解質膜の界面に酸素含有量が10原子%以上、55原子%以下であるリチウム金属膜層が存在する事の特徴とする前記

15 (1) 又は(2)に記載のリチウム二次電池負極部材。

(4) 前記(1)～(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池負極部材の製造方法において、前記リチウム金属膜、及び無機固体電解質膜を気相法によって形成し、該気相法が、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法又はレーザアブレーション法である事の特徴とするリチウム二次電池負極部材の製造方法。

20 (5) 前記(1)～(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池負極部材を使用する事の特徴とするリチウム二次電池。

本発明のリチウム二次電池負極部材は、無機固体電解質がリチウム、リン、イオウ、酸素を含有し、下記組成式において、



25 (Li ; リチウム、P ; リン、S ; イオウ、O ; 酸素)

各元素の組成範囲が、

$$0.20 \leq a \leq 0.45$$

$$0.10 \leq b \leq 0.20$$

$$0.35 \leq c \leq 0.60$$

$$0.03 \leq d \leq 0.13$$

$$(a + b + c + d = 1)$$

である事が必要である。

すなわち、リンを成分として含有する硫化物系リチウム無機固体電解質において、
5 酸素含有量を3原子%以上13原子%以下とする事により、 10^{-4} S/cm 台以上の高イオン伝導性を確保しつつ、耐電圧性、低電子伝導性に加え、リチウム金属との反応抑制を実現でき、固体電解質膜の被覆効果を安定なものとする事が可能となる。

さらに、無機固体電解質膜の下に形成されているリチウム金属膜の酸素含有量も
10 無機固体電解質膜の耐還元分解性に影響を与える。リチウム金属膜の酸素含有量を増加する事により、その上に形成される無機固体電解質膜の安定性を向上させる事ができる。すなわち、リチウム金属膜中の酸素含有量が多くなるに従い、その上に形成される無機固体電解質膜の安定性は増し、無機固体電解質膜中の酸素含有量は少なくても済み、リチウム金属膜中の酸素含有量を制御する事により、無機固体電解
15 質の還元分解の抑制効果を向上させる事ができる。ここで、リチウム金属膜中の酸素含有量は、1原子%以上、10原子%以下にする事が好ましい。さらに好ましくは1原子%以上、5原子%以下である。

リチウム金属中の酸素含有量が1原子%未満の場合には、リチウム金属の還元力が強まり、無機固体電解質膜の耐還元性を増す為に不必要に酸素含有量を増加させ
20 なければならなくなる。また、リチウム金属膜中の酸素含有量が10原子%を超える様になると、リチウム二次電池の負極としての性能に悪影響を及ぼす。5原子%から10原子%の領域でも実用に問題はないが、5原子%以下の領域では電池性能の安定性が一層高まる。

一方、リチウム金属膜と無機固体電解質膜の界面においては、一定の厚みで、5
25 5原子%以下を限度として酸素含有量の多いリチウム金属膜層が形成されていても良い。ただし、この厚みは $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。

酸素、および構成元素の分析は、X線光電子分光分析法(XPS)により分析する事ができる。特に、分析室の到達真空度が高い分析装置である事が必要で、1.

33 × 10⁻⁹ hPa以下である事が好ましい。このようなXPS分析装置としては、たとえばファイ社製ESCA5400MCが挙げられる。なお、厚みの深さ方向の分析は分析装置に付設されているアルゴンイオンビームスパッタ装置でエッチングしながら分析する事で達成されるが、そのエッチング速度はSiO₂をエッチングしたときの速度で換算できる。すなわち、ある一定のエッチング条件で、ある一定の時間エッチングした場合の深さは対象となる元素により異なるが、一律にSiO₂での深さとする事で一応の目安とする事ができ、本発明においてもこの手法に拠っている。

リチウム金属膜、および無機固体電解質膜の積層構造を作製する方法としては、気相法による事ができる。気相法としては、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、レーザアブレーション法が挙げられる。これら気相法においては、気相中酸素ガス分圧制御や、原料中の酸素量の制御により、リチウム金属膜中、および無機固体電解質膜中の酸素含有量の制御が比較的容易となる。また、厚み方向の酸素含有量の制御も可能となる。さらに、全ての構成元素が一旦気相を経て成膜される為、酸素原子を比較的均一にリチウム金属膜中、および無機固体電解質膜中に分散させる事が可能となると考えられ、特性のパラツキの安定化を図る事ができる。加えて、無機固体電解質膜の作製にあっては、液体急冷法等の様に、液体状態から固体状態への変化を利用した手法とは異なり、気相法では気体状態から固体状態への変化過程を使用しているため、非晶質度も上げる事ができ、非晶質形成組成範囲も広くする事ができる。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

以下に記載した製造例1、2、3に示す様に、無機固体電解質膜の組成、リチウム金属膜の形成、および酸素含有量の制御を検討し、いずれの場合も問題なくできる事を確認した。

(製造例1) (固体電解質膜の形成)

下記に示す手順で、リチウム(Li)－リン(P)－イオウ(S)－酸素(O)組成の無機固体電解質膜をレーザアブレーション法によりガラス基材上に形成し

た。

露点が -80°C のアルゴンガスが充填されているグローブボックス内で、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化リン (P_2S_5)、五酸化リン (P_2O_5) を混合し、さらに混合粉末を金型に入れて加圧してペレット状のターゲットを作製した。

- 5 大気に暴露しない様にして、ターゲットをグローブボックス内より成膜装置内に移して設置し、レーザ光をターゲット上に集光して原料を気化させてガラス製基材上に成膜した。基材は特に加熱しなかった。

成膜後、ファイ社製 E S C A 5 4 0 0 M C で膜組成の分析を行った結果、リチウム (Li) - リン (P) - イオウ (S) - 酸素 (O) 組成は、各々 26 原子%、1
10 3 原子%、54 原子%、7 原子%であった。

成膜後の試料をガラス基材ごと破断し、その断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、固体電解質の膜厚は $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

ガラス基材上に形成した無機固体電解質膜上に金櫛形電極を形成し、複素インピーダンス法にて無機固体電解質膜のイオン伝導度を室温から 170°C まで温度を
15 変えて測定した。 170°C アニール後のイオン伝導特性は、 25°C でのイオン伝導度が $1.3 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ 、活性化エネルギーが $38\ \text{kJ/mol}$ となった。

(製造例 2) (固体電解質膜の形成)

下記に示す手順で、リチウム (Li) - リン (P) - イオウ (S) - 酸素 (O) 組成の無機固体電解質膜をレーザアブレーション法によりガラス基材上に形成し
20 た。

露点が -80°C のアルゴンガスが充填されているグローブボックス内で、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化リン (P_2S_5) を混合し、さらに混合粉末を金型に入れて加圧してペレット状のターゲットを作製した。

大気に暴露しない様にして、ターゲットをグローブボックス内より成膜装置内
25 移して設置し、レーザ光をターゲット上に集光して原料を気化させてガラス製基材上に成膜した。その際、成膜の雰囲気ガスとして酸素が混入したアルゴンガスを使用した。また、基材は特に加熱しなかった。

成膜後、ファイ社製 E S C A 5 4 0 0 M C で膜組成の分析を行った結果、リチウム (Li) - リン (P) - イオウ (S) - 酸素 (O) 組成は、各々 26 原子%、1

5 原子%、55 原子%、4 原子%であった。

成膜後の試料をガラス基材ごと破断し、その断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、無機固体電解質の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ であった。

5 ガラス基材上に形成した無機固体電解質膜上に金櫛形電極を形成し、複素インピーダンス法にて無機固体電解質膜のイオン伝導度を室温から 170°C まで温度を変えて測定した。 170°C アニール後のイオン伝導特性は、 25°C でのイオン伝導度が $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、活性化エネルギーが 36 kJ/mol となった。

成膜の手法としては、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法で行っても同じ結果を得る事ができた。

10 (製造例 3) (リチウム金属膜の形成)

下記に示す手順で、銅箔上にリチウム金属膜を形成した。

真空蒸着装置内の基板冷却機構つき支持台に銅箔基材を固定した。原料となるリチウム金属片を加熱容器内に入れ、蒸着装置内を真空引きした。微量酸素を導入し、加熱容器を加熱してリチウムを成膜した。

15 成膜後、ファイ社製 ESCA 5400 MC で酸素の深さ方向の分析を行った結果、表面は 52 原子%であったが、 $0.46 \mu\text{m}$ の深さになると 5 原子%となった。表面の酸素は、試料取り扱いの段階で表面が酸化された事による。この表面の酸化層は、無機固体電解質成膜前にイオンボンバード処理により除去が可能である。

(実施例 1)

20 厚さが $10 \mu\text{m}$ の圧延銅箔を基材として使用し、その上に製造例 3 と同様にして蒸着法によりリチウム金属膜を形成した。リチウム金属膜の膜厚は $5 \mu\text{m}$ であった。膜厚の測定は触針式段差計により測定した。さらに、製造例 1 と同様にして、リチウム (Li) - リン (P) - イオウ (S) - 酸素 (O) 組成の無機固体電解質膜を、レーザアブレーション法により、 $0.5 \mu\text{m}$ 厚にリチウム金属膜を形成した基材上
25 にイオンボンバード処理後、成膜した。無機固体電解質膜は無色透明で、試料の色調は下地のリチウム金属色となっていた。これらの一連の作製工程は、乾燥アルゴンガス雰囲気内で行った。

無機固体電解質膜の組成は、X線光電子分光分析法 (XPS) により分析した。分析装置にはファイ社製 ESCA 5400 MC を使用したが、所定の容器を使用し

て、試料が大気に触れる事なく分析装置内に設置した。その結果、作製直後の無機固体電解質膜の組成は、Li ; 26 原子%、P ; 15 原子%、S ; 55 原子%、O ; 4 原子%であった。

また、深さ方向のプロファイルでは、無機固体電解質層を越えたところから、深
5 さと共にLi量が増加し、他元素は減少した。そして、PおよびSが検出されなくなった点でのO含有量は3 原子%であった。

試料作製後、乾燥アルゴンガス内に保管し、経時安定性を調査した。作製後3ヶ月経過した段階では、無機固体電解質膜の透明性は変化なく、試料の色調にも変化はなかった。また、その無機固体電解質膜の組成をXPSにより分析したが、作製
10 直後と比較して変化していなかった。

(実施例2)

実施例1の方法でリチウム金属膜、および無機固体電解質膜を形成した後、さらに無機固体電解質膜上に金電極を蒸着法によりマスク形成した。

金電極を形成した試料の直流抵抗を測定した。測定は、金プローブを金電極に接
15 触させ、銅箔との間にて行ったが、金電極側をマイナスにした時には、無機固体電解質膜中をリチウムイオンがリチウム金属側から金電極側へ流れ、リチウムイオン伝導に基づく抵抗値が測定される。一方、金電極側をプラスにした場合には、金電極側から伝導するリチウムイオンは存在しないので、無機固体電解質膜の電子伝導度が測定される。その結果、イオン伝導方向の測定で5 Ω 、電子伝導方向の測定で
20 は1 M Ω の値を示した。さらに、経時変化を計測する目的で3ヶ月後に再測定を行ったが、同じ値を示した。なお、これらの一連の作製工程は、乾燥アルゴンガス雰囲気内で行った。

(実施例3)

厚さが10 μm の圧延銅箔を基材として使用し、その上に製造例3と同様にして
25 蒸着法によりリチウム金属膜を形成した。リチウム金属膜の膜厚は5 μm であった。膜厚の測定は触針式段差計により測定した。さらに、さらに、製造例2と同様にし、リチウム(Li)－リン(P)－イオウ(S)－酸素(O)組成の無機固体電解質膜を、レーザアブレーション法により、0.5 μm 厚にリチウム金属膜形成基材上に成膜した。無機固体電解質膜は無色透明で、試料の色調は下地のリチウム金

属色となっていた。これらの一連の作製工程は、乾燥アルゴンガス雰囲気内で行った。

無機固体電解質膜の組成は、X線光電子分光分析法(XPS)により分析した。分析装置にはファイ社製ESCA5400MCを使用した。5 所定の容器を使用して、試料が大気に触れる事なく分析装置内に設置した。その結果、作製直後の無機固体電解質膜の組成は、Li; 29原子%、P; 13原子%、S: 53原子%、O; 5原子%であった。

また、深さ方向のプロファイルでは、無機固体電解質層を越えたところから、O含有量は増加して最大52原子%になり、さらに深さと共に、O含有量は減少し、10 Li量は増加した。O含有量が10原子%以上に増加した層の厚みは0.23 μm であった。そして、PおよびSが検出されなくなった点でのO含有量は1原子%になった。

試料作製後、乾燥アルゴンガス内に保管し、経時安定性を調査した。作製後3ヶ月経過した段階では、無機固体電解質膜の透明性は変化なく、試料の色調にも変化15 はなかった。また、その無機固体電解質膜の組成をXPSにより分析したが、作製直後と比較して変化していなかった。

(実施例4)

実施例1で作製した試料を15mm径に打ち抜いて負極とした。

正極は、活物質となる LiCoO_2 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及び20 ポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。正極の厚みは100 μm で、3mA \cdot h (ミリアンペア \cdot 時) / cm^2 (平方センチメートル) の容量密度で、正極の直径は15mmであり、総容量は5.3mA \cdot hであった。

露点-80℃以下のアルゴンガス雰囲気下、負極、セパレータ(多孔質ポリマー25 フィルム)、及び正極を、コイン型セル内にて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、リチウム二次電池を作製した。

充放電のサイクル実験は、2.7mAの定電流条件で、充電4.2V、放電3.0Vの間で行った。その結果500サイクル後においても、内部短絡は起こさず、

容量の低下も見られなかった。

充放電サイクル実験後、コインセルを分解し、負極を取り出して、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、及びエネルギー分散X線分析（EDX）を行った。リチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極表面に無機固体電解質層が保持されていることが観察された。

（実施例 5）

実施例 3 で作製した試料を 15 mm 径に打ち抜いて負極とした。

正極は、活物質となる LiCoO_2 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。正極の厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ で、 $3\text{ mA}\cdot\text{h}$ （ミリアンペア・時）/ cm^2 （平方センチメートル）の容量密度で、正極の直径は 15 mm であり、総容量は $5.3\text{ mA}\cdot\text{h}$ であった。

露点 -80°C 以下のアルゴンガス雰囲気下、負極、セパレータ（多孔質ポリマーフィルム）、及び正極を、コイン型セル内にて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として 1 モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、リチウム二次電池を作製した。

充放電のサイクル実験は、 2.7 mA の定電流条件で、充電 4.2 V 、放電 3.0 V の間で行った。その結果 500 サイクル後においても、内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。

充放電サイクル実験後、コインセルを分解し、負極を取り出して、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、及びエネルギー分散X線分析（EDX）を行った。リチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極表面に無機固体電解質層が保持されていることが観察された。

（実施例 6）～（実施例 12）

実施例 4 と同様の構成で、無機固体電解質膜の組成を変えたリチウム二次電池を作製し、その特性を調査した。その結果を、表 1 に示す。なお、本実施例では無機固体電解質膜の成膜はレーザアブレーション法にて実施しているが、これに限定されるものではなく、真空蒸着法、RF スパッタ法等の他手法によっても作製可能である。

表 1

| 実施例 | 固体電解質膜組成 (XPS分析値) | | | | 試験結果 | | | | | | |
|-----|----------------------|----|----|----|------------------------|----------|-------|------------|---------------------------------|-------|---------|
| | Li | P | S | O | 色調 変化 (3ヶ月 後) | 直流抵抗値(Ω) | | | 複素インピーダンス法イオン伝導度 (170°Cアニール) | | 充放電サイクル |
| | | | | | | イオン伝導側 | 電子伝導側 | 経時変化(3ヶ月後) | S/cm | kJ/モル | |
| 6 | 41 | 11 | 35 | 13 | なし | 15 | 1M | なし | 1.0×10^{-4} | 40 | 500 以上 |
| 7 | 26 | 13 | 52 | 9 | なし | 10 | 1M | なし | 1.1×10^{-4} | 39 | 500 以上 |
| 8 | 26 | 13 | 54 | 7 | なし | 8 | 1M | なし | 1.3×10^{-4} | 38 | 500 以上 |
| 9 | 26 | 15 | 55 | 4 | なし | 5 | 1M | なし | 3.0×10^{-4} | 36 | 500 以上 |
| 10 | 20 | 20 | 57 | 3 | なし | 4 | 1M | なし | 3.0×10^{-4} | 36 | 500 以上 |
| 11 | 45 | 10 | 42 | 3 | なし | 3 | 1M | なし | 5.0×10^{-4} | 35 | 500 以上 |
| 12 | 23 | 14 | 60 | 3 | なし | 4 | 1M | なし | 4.0×10^{-4} | 36 | 500 以上 |

(比較例 1、2)

比較例として、実施例 4 と同様の構成で、本発明の範囲からはずれた無機固体電解質の組成でリチウム二次電池を作製し、その電池の特性を調査した。その結果を表 2 に示す。また、比較例 1 で示した試料の 1 ヶ月後の変質状況を表 3 に示す。

比較例 1 においては、酸素含有量が低く、無機固体電解質膜の経時安定性がない為、電池性能は低いものとなっている。また、比較例 2 では、酸素含有量が多すぎる為イオン伝導度が低くなり、その為電池性能は十分なものとなっていない。

10

表 2

| 比較例 | 固体電解質膜組成 (XPS分析値) | | | | 試験結果 | | | | | | |
|-----|----------------------|----|----|----|------------------------|----------|-------|------------|---------------------------------|-------|---------|
| | Li | P | S | O | 色調 変化 (3ヶ月 後) | 直流抵抗値(Ω) | | | 複素インピーダンス法イオン伝導度 (170°Cアニール) | | 充放電サイクル |
| | | | | | | イオン伝導側 | 電子伝導側 | 経時変化(3ヶ月後) | S/cm | kJ/モル | |
| 1 | 26 | 15 | 57 | 2 | あり | 3 | 1M | あり | 5×10^{-4} | 35 | 150 |
| 2 | 21 | 13 | 41 | 15 | なし | 100 | 1M | なし | 2×10^{-5} | 51 | 200 |

表 3

| 比較例 | 固体電解質膜組成 (3ヶ月後) (XPS分析値) | | | | 試験結果 | | |
|-----|--------------------------------|---|----|---|-----------------|-----------------------------|-------|
| | Li | P | S | O | 色調 (3ヶ月後) | 直流抵抗値(Ω) (1ヶ月後) | |
| | | | | | | イオン伝導側 | 電子伝導側 |
| 1 | 65 | 5 | 28 | 2 | 黒色化、緑色化 不透明化 | 1000 | 1M |

(比較例 3、4)

比較例として、実施例 4 と同様の構成で、本発明の範囲からはずれた酸素含有量のリチウム金属膜を形成して、その電池のサイクル特性を調査した。その結果を表 4 に示す。

比較例 3 においては、酸素含有量が低く、無機固体電解質膜の経時安定性がない為、電池性能は低いものとなっている。また、比較例 4 では、酸素含有量が多すぎる為、電池性能は十分なものとなっていない。

10

表 4

| 比較例 | 固体電解質膜組成 (XPS分析値) | | | | リチウム金属 (XPS分析値) | 試験結果 | |
|-----|----------------------|----|----|---|--------------------|--------------|---------|
| | Li | P | S | O | O | 色調 (1ヶ月後) | 充放電サイクル |
| 3 | 28 | 15 | 55 | 2 | <0.5 | あり | 150 |
| 4 | 28 | 15 | 55 | 2 | 11 | なし | 100 |

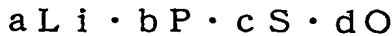
産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、リチウム金属負極からのデンドライトの発生による短絡を抑制し、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池が得られる。

15

請求の範囲

1. 基材上に、リチウム金属膜、及び無機固体電解質膜が積層して形成されている
リチウム二次電池負極部材において、無機固体電解質膜がリチウム、リン、イオウ、
5 酸素を含有し、下記の組成式で表され、



(Li ; リチウム、P ; リン、S ; イオウ、O ; 酸素)

各元素の組成範囲が、

$$0.20 \leq a \leq 0.45$$

$$10 \quad 0.10 \leq b \leq 0.20$$

$$0.35 \leq c \leq 0.60$$

$$0.03 \leq d \leq 0.13$$

$$(a + b + c + d = 1)$$

である事の特徴とするリチウム二次電池負極部材。

15 2. 前記リチウム金属膜が酸素を含有し、該酸素の含有量が1原子%以上、10原子%以下である事の特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池負極部材。

3. 前記リチウム金属膜と前記無機固体電解質膜の界面に酸素含有量が10原子%以上、55原子%以下であるリチウム金属膜層が存在する事の特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池負極部材。

20 4. 請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池負極部材の製造方法において、前記リチウム金属膜、及び無機固体電解質膜を気相法によって形成し、該気相法が、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法又はレーザアブレーション法である事の特徴とするリチウム二次電池負極部材の製造方法。

25 5. 請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池負極部材を使用する事の特徴とするリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/48, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/48, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | JP 2004-87402 A (Sony Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2003-115293 A (NEC Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text & WO 3012898 A1 | 1-5 |
| A | JP 2003-303618 A (NEC Corp.), 24 October, 2003 (24.10.03), Full text (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2004 (23.04.04)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | JP 2003-45415 A (NEC Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Full text & EP 1282179 A2 & US 2003/36000 A1 | 1-5 |
| A | JP 2001-250580 A (Masahiro TATSUMISUNA), 14 September, 2001 (14.09.01), Full text (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/48, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/48, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|------------------|
| A | JP 2004-87402 A (ソニー株式会社), 2004. 03. 18, 全文 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2003-115293 A (日本電気株式会社), 2003. 04. 18, 全文 & WO 3012898 A1 | 1-5 |
| A | JP 2003-303618 A (日本電気株式会社), 2003. 10. 24, 全文 (ファミリーなし) | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2003-45415 A (日本電気株式会社) , 2003. 02. 14, 全文 & EP 1282179 A2 & US 2003/36000 A1 | 1-5 |
| A | JP 2001-250580 A (辰巳砂 昌弘) , 2001. 09. 14, 全文 (ファミリーなし) | 1-5 |